



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
FACULDADE DE QUÍMICA

JOSÉLIA ALVES DE ALMEIDA SILVA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II)  
EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO O PÓ DA FOLHA DE  
CASTANHOLA (*Terminalia catappa* Linn).**

**BELÉM  
2018**

JOSÉLIA ALVES DE ALMEIDA SILVA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II)  
EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO O PÓ DA FOLHA DE  
CASTANHOLA (*Terminalia catappa* Linn).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial, da Faculdade de Química, Instituto de ciências exatas e naturais, Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Helena Tavares Pinheiro.

BELÉM  
2018

JOSÉLIA ALVES DE ALMEIDA SILVA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II)  
EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO O PÓ DA FOLHA DE  
CASTANHOLA (*Terminalia catappa* Linn).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial, da Faculdade de Química, Instituto de ciências exatas e naturais, Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Helena Tavares Pinheiro.

Data: 14/12/2018

Conceito: *BOM*

BANCA EXAMINADORA:

*Marta Helena Tavares Pinheiro*

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Helena Tavares Pinheiro  
Faculdade de Química/ICEN/UFPA – Orientadora

*Kelly das Graças Fernandes Dantas*

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Kelly das Graças Fernandes Dantas  
Faculdade de Química/ICEN/UFPA - Membro

*Lana Priscila Barbosa Pereira*

MSc. Lana Priscila Barbosa Pereira  
PPGQ/ICEN/UFPA - Membro

BELÉM  
2018

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela vida, proteção e ter me dado forças para chegar até aqui.

À minha família pela força, à minha mãe Rosa França pelo apoio e carinho, e especialmente à minha querida tia Francisca Almeida por sempre incentivar e apoiar os meus estudos e ao meu querido primo Filipe Gomes pelo apoio e carinho.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Helena, por ter compartilhado seu conhecimento científico, pela paciência e compreensão.

Ao GEEAp e à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Kelly Dantas por terem me recebido de braços abertos e pelo apoio.

À Dr<sup>a</sup> Bianca Alves, pelo auxílio nas análises por FAAS, por ter compartilhado seu conhecimento científico e técnico, pelo apoio e por sua amizade.

À Ana Paula Luz, Mariane Gama, Emelle Kelly Nascimento, Larissa Mayara Alves pelo apoio, parceria e amizade.

À PROPESP/UFGA pela concessão da bolsa PIBIC-UFGA.

Aos membros da banca examinadora pela revisão do texto e sugestões.

## RESUMO

O presente estudo investigou a viabilidade do uso da folha de castanhola (*Terminalia catappa* Linn) *in natura*, na remoção dos íons cobre (II) de uma solução aquosa. Sendo assim a caracterização do bioissorvente foi realizada, assim como foram avaliados os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como pH, tempo de contato e massa do bioissorvente. A capacidade de remoção do bioissorvente foi realizada em ensaios em batelada, sendo estudados os parâmetros de equilíbrio utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. O estudo cinético foi realizado segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A caracterização do bioissorvente evidenciou condições favoráveis para a adsorção. O tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio foi de 1 h, seguindo uma cinética descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. As adsorções foram melhor conduzidas em pH 5. A isoterma de adsorção para os íons Cu(II) se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 10,83 mg g<sup>-1</sup>. O processo de adsorção do íon Cu(II) foi favorável e espontâneo ( $\Delta G^\circ = -21,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O estudo mostrou que a folha de castanhola possui potencial para o tratamento de águas residuais contaminadas com íons cobre (II) com remoção de 86% do poluente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bioissorção. Folha de Castanhola. Cobre.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Castanhola ( <i>Terminalia catappa</i> , L.).....	12
<b>Figura 2.</b>	Esquema do preparo do biossorvente.....	20
<b>Figura 3.</b>	Esquema do processo de adsorção do Cu(II) sobre o pó da folha de castanhola.....	22
<b>Figura 4.</b>	Espectro de infravermelho da folha de castanhola ( <i>Terminalia Catappa</i> , L.) <i>in natura</i> (TIN).....	23
<b>Figura 5.</b>	Micrografia da amostra TIN em (A) e em (B) amostra TCu.....	24
<b>Figura 6.</b>	Influência do pH no processo de biossorção dos íons Cu(II) pelo pó da folha de castanhola.....	25
<b>Figura 7.</b>	Influência do tempo de contato do pó da folha de castanhola para o Cu (II).....	25
<b>Figura 8.</b>	Influência da massa do pó da folha de castanhola no processo de biossorção dos íons Cu (II).....	26
<b>Figura 9.</b>	Ajuste cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) para o Cu (II) no pó da folha de castanhola.....	27
<b>Figura 10.</b>	Isotermas de adsorção do Cu(II) no pó da folha de castanhola, em função dos modelos de a) Langmuir e em b) Freundlich.....	28

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Relação dos valores entre a $\Delta G^\circ$ e o tipo de adsorção.....	19
<b>Tabela 2.</b>	Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para o íon Cu (II) pelo pó da folha de castanhola.....	27
<b>Tabela 3.</b>	Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons Cu (II) no pó da folha de castanhola.....	29
<b>Tabela 4.</b>	Comparação da capacidade máxima de adsorção para o íon Cu (II) em alguns adsorventes.....	30
<b>Tabela 5.</b>	Energia Livre de Gibbs para os íons Cu (II) no pó da folha de castanhola.....	30

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>TIN</b>	Terminalia <i>in natura</i>
<b>TCu</b>	Terminalia após a adsorção de cobre
<b>ATR</b>	Reflectância total atenuada
<b>FTIR</b>	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy
<b>FAAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama
<b>q<sub>e</sub></b>	Capacidade de adsorção no equilíbrio
<b>q<sub>t</sub></b>	Capacidade de adsorção no tempo
<b>q<sub>máx</sub></b>	Capacidade máxima de adsorção
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de correlação
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentração inicial da solução
<b>R</b>	Constante da Lei dos Gases
<b>k<sub>d</sub></b>	Constante de equilíbrio de adsorção
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de Langmuir
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante da velocidade de adsorção de pseudo- segunda ordem
<b>ΔG°</b>	Energia livre de Gibbs
<b>1/n</b>	Fator de heterogeneidade
<b>J</b>	Joule
<b>K</b>	Kelvin
<b>kJ</b>	Quilojoule
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>T</b>	Temperatura
<b>T</b>	Tempo
<b>h</b>	Taxa de adsorção inicial

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	10
<b>2.1.</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	10
<b>2.2.</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	10
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
<b>3.1.</b>	<b>Processo de adsorção</b> .....	11
<b>3.2.</b>	<b>Castanhola</b> .....	11
<b>3.3.</b>	<b>Metais pesados</b> .....	12
3.3.1.	Cobre.....	13
<b>3.4.</b>	<b>Isoterma de adsorção</b> .....	13
3.4.1.	Isoterma de Langmuir.....	14
3.4.2.	Isoterma de Freundlich.....	15
<b>3.5.</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	16
3.5.1.	Modelo cinético de pseudo- primeira ordem.....	16
3.5.2.	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	17
<b>3.6.</b>	<b>Energia Livre de Gibbs</b> .....	18
<b>3.7.</b>	<b>Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama</b> ...	19
<b>4.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	19
<b>4.1.</b>	<b>Preparo do bioissorvente</b> .....	19
<b>4.2.</b>	<b>Caracterização do bioissorvente</b> .....	20
<b>4.3.</b>	<b>Preparo das soluções</b> .....	21
<b>4.4.</b>	<b>Determinação do cobre por FAAS</b> .....	21
<b>4.5.</b>	<b>Experimento de bioissorção</b> .....	21
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	23
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização do bioissorvente</b> .....	23
<b>5.2.</b>	<b>Efeito do pH</b> .....	24
<b>5.3.</b>	<b>Efeito do tempo de contato</b> .....	25
<b>5.4.</b>	<b>Efeito da massa de contato</b> .....	26
<b>5.5.</b>	<b>Estudo Cinético</b> .....	26
<b>5.6.</b>	<b>Isotermas de Adsorção</b> .....	28
<b>5.7.</b>	<b>Energia Livre de Gibbs</b> .....	30

<b>6.</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>31</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>32</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos de produção de bens de consumo desenvolvidos pelas atividades industriais geram muitos contaminantes que são lançados ao meio ambiente, dentre eles os metais pesados. Caracterizados como tóxicos, não-biodegradáveis e alguns biocumulativos, podem causar também, danos à saúde (PELLERA *et al.*, 2012). Dentre as contaminações, vale citar as causadas pelo cobre, que nos resíduos industriais está na sua forma bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ), utilizado em diversas indústrias como papel, tintas, petróleo, chapeamento de cobre/latão, galvanização e processamento de metais (UCUN *et al.*, 2009).

As técnicas convencionais usadas no tratamento de efluentes são troca iônica, precipitação, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização, filtração, osmose reversa, extração por solvente e adsorção (INBARAJ, SULOCHANA, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2006; BOAS *et al.*, 2012). Estas técnicas são muitas vezes inviáveis do ponto de vista técnico e/ou econômico (RODRIGUES *et al.*, 2006; BOAS *et al.*, 2012).

Dentre as várias técnicas de tratamento de efluentes, o uso de adsorventes alternativos de baixo custo e alta disponibilidade estão cada vez mais frequentes (COELHO *et al.*, 2014). Nesta perspectiva, as folhas de castanhola (*Terminalia Catappa* L.) se apresentam como boa alternativa de biossorvente, em virtude de sua abundância.

No presente estudo, são apresentados os resultados referentes ao preparo da biomassa e sua caracterização empregando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR/ATR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) do biossorvente. Além da avaliação da influência do pH, tempo de agitação, massa do adsorvente e concentração em solução aquosa monoelementar no processo de adsorção. Apresenta também o estudo isotérmico segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, e o estudo cinético pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Assim como a determinação da espontaneidade do processo de adsorção.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Investigar a capacidade da folha de castanhola (*Terminalia catappa*, L.) como biossorvente para íons Cu(II) em soluções aquosas.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a superfície do pó da folha de castanhola *in natura*;
- Analisar os diferentes parâmetros, tais como pH, tempo de contato, massa e o efeito da concentração do metal, no processo de adsorção;
- Avaliar os resultados experimentais obtidos quanto ao ajuste aos modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich, e aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o pó da folha de castanhola *in natura*;
- Determinar a espontaneidade do processo de adsorção dos íons Cu(II) em meio aquoso.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processo de adsorção

Entende-se por adsorção, o acúmulo de um composto e/ou íon sobre a superfície de um sólido. A espécie que se deposita sobre a superfície da outra é o adsorvato e a superfície sólida é o adsorvente (SILVA, 2015). O processo de adsorção depende de vários fatores como a área superficial, as propriedades do adsorvente e adsorvato, pH do meio, temperatura do sistema e natureza do solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção pode ser física (fisissorção), na qual a ligação entre adsorvente-adsorvato se dá por interações fracas, como as forças de Van der Waalls (NASCIMENTO *et al.*, 2014); ou química (quimissorção), onde as moléculas se adsorvem à superfície por ligações químicas (geralmente, covalentes) e tendem à acomodação nos sítios que propiciem o número máximo de coordenação com o substrato (ATKINS, 2011).

Souza *et al.* (2017) considera como biossorção o uso de resíduos de fontes renováveis como adsorventes. Na biossorção, ocorre a adsorção do íon metálico pela biomassa através de interações eletrostáticas e formação de complexos entre o íon metálico e os grupos funcionais da biomassa (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Segundo Ramakul *et al.* (2012), as principais vantagens do uso de biossorventes são o baixo custo operacional, seletividade para metais específicos de interesse e remoção de metais dos efluentes independentemente da toxicidade.

#### 3.2. Castanhola

A castanhola (*Terminalia catappa*, L.), apresentada na Figura 1, pertence à família Combretaceae, conhecida geralmente por castanhola, amendoeira da praia, sete copas, castanheira, dentre outros nomes que varia com cada região (SANTOS, *et al.*, 2017). De origem asiática (SILVA *et al.*, 2010), ocorre facilmente em áreas tropicais, subtropicais e regiões costeiras (SANTOS *et al.*, 2017).

**Figura 1:** Castanhola (*Terminalia catappa*, L.).



**Fonte:** a autora.

Trata-se de uma grande árvore com casca lisa cinza, pericarpo poroso e fibroso, endocarpo duro com sementes comestíveis (RAMAKUL *et al.*, 2012; INBARAJ, SULOCHANA, 2006). Sua madeira é considerada boa para construção (INBARAJ, SULOCHANA, 2006).

A eficiência da *Terminalia Catappa* L. como biossorvente foi avaliada nos estudos de Ramakul *et al.* (2012), que utilizou as folhas (com modificação química proposta por Parajuli *et al.* (2007)) na remoção de Pd(II) e Pt(II); e INBARAJ, SULOCHANA (2006) que avaliou a eficiência das cascas das frutas de *Terminalia Catappa* L. tratadas com ácido sulfúrico na remoção de Hg(II). Em ambos estudos, a adsorção se ajustou melhor ao modelo isotérmico de Langmuir e o processo foi espontâneo.

### **3.3. Metais pesados**

Tavares (2013) denomina metal pesado como todo e qualquer elemento tóxico às plantas e animais.

De acordo com ALLOWAY (1995 apud TAVARES, 2013, p. 15), “A característica principal destes elementos é o peso específico maior do que  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  (alguns autores aceitam  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ou número atômico maior do que 20”.

Por outro lado, Garcia *et al.*, (1990 apud TAVARES, 2013, p. 15), “considera-se que  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$  é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado”.

### 3.3.1. Cobre

O termo cobre derivado do latim *cuprum*, que deriva da palavra *cyprum*, usada para indicar a ilha de Chipre, foi a principal fonte do metal no mundo antigo. É um metal dúctil, maleável, de coloração avermelhada, excelente condutor elétrico e térmico, flexível, relativamente barato e muito resistente à corrosão (RODRIGUES *et al.*, 2012).

O cobre é um metal de transição cujo símbolo é Cu, pertence à família 1B ou 11 da tabela periódica, com configuração eletrônica  $[Ar]3d^{10}4s^1$ , sua densidade é 8,9 g/cm<sup>3</sup>. Em solução aquosa, apresenta os estados de oxidação +1 (cuproso) e +2 (cúprico). Sendo o estado de oxidação +2 o mais comum (BROWN *et al.*, 2005).

É essencial à saúde humana, está presente em muitos fluidos e tecidos humanos, sendo necessário para vários processos metabólicos (RODRIGUES *et al.*, 2012). Porém, o excesso de cobre no organismo humano pode provocar náusea, irritação gastrointestinal, dano hepático e renal, dano ao sistema nervoso central (WANG *et al.*, 2016; PELLERA *et al.*, 2012; CHOWDHURY, 2011).

O cobre é um metal pesado e é considerado um dos contaminantes mais difundidos no meio ambiente (BENAISSA, ELOUCHDI, 2011).

Na literatura há diversos estudos empregando biossorventes para a remoção de cobre no meio aquoso, dentre eles pode-se citar a casca de castanha (YAO *et al.*, 2010), casca de trigo (BASCI *et al.*, 2004), semente de tamarindo (CHOWDHURY, SAHA, 2011), alga vermelha (EL HASSOUNI *et al.*, 2014).

### 3.4. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção representam um processo de equilíbrio. Esse equilíbrio é alcançado com o decorrer do tempo, em que o metal ligado ao adsorvente se encontra num estado de equilíbrio com suas espécies iônicas que ainda estão presentes na solução. O sistema de sorção permanece teoricamente em estado estável, com uma parte das espécies metálicas sequestradas na fase sólida e a outra porção dissolvida na solução (TAVARES, 2013). A palavra isoterma é justificada pela ocorrência dos ensaios em temperatura constante (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

A capacidade de adsorção do adsorvente,  $q_e$  (mg do metal/g do adsorvente) é determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos, usando a equação 1,

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial dos íons metálicos em solução;  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração em equilíbrio;  $V$  (L) é o volume;  $m$  (g) é a massa do adsorvente.

A taxa de retenção do metal adsorvido será calculada através do decréscimo da concentração dos íons metálicos no meio a partir da concentração inicial ( $C_i$ ) e da concentração em equilíbrio ( $C_e$ ) após o contato com o biossorvente, conforme mostra a equação 2:

$$\% \text{ adsorção} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

### 3.4.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um modelo que pressupõe a adsorção em monocamadas e com números finitos de sítios, distribuídos igualmente (SOUZA *et al.*, 2017).

No estudo de Vaghetti *et al.* (2009), foram descritas considerações sobre a Isoterma de Langmuir:

- I) Os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios definidos;
- II) Cada sítio pode conter apenas uma espécie de adsorvato;
- III) Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- IV) Não há interações entre as espécies de adsorvato.

A Equação 3 é a equação do modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do adsorvato da solução,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir e  $q_{\text{máx}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção. A forma linear da isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} + \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L} \quad \text{Equação 4}$$

A partir do coeficiente angular do gráfico linear de  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$ , pode-se calcular a constante de Langmuir (YAMAMURA *et al.*, 2005). A constante de Langmuir está associada à intensidade da bioadsorção (BOAS *et al.*, 2012).

### 3.4.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera o processo de adsorção em multicamadas, superfície heterogênea, com distribuição não uniforme dos sítios energéticos que apresentam diferentes energias adsorptivas (SOUZA *et al.*, 2017).

O modelo de isoterma de Freundlich é apresentado pela Equação 5:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorvato no equilíbrio;  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de adsorvato no equilíbrio;  $1/n$  é a heterogeneidade do material e  $K_F$  é a constante de Freundlich.

A forma linear da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 6:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 6}$$

A constante de Freundlich ( $K_F$ ) está relacionada à capacidade de adsorção (VAGHETTI *et al.*, 2009). E pode ser obtida a partir do coeficiente angular do gráfico de  $\log q_e$  em função do  $\log C_e$  (YAMAMURA *et al.*, 2005). Valores de  $n$  entre 1 e 10, indicam uma bioadsorção favorável e quanto maior o seu valor, maior a intensidade da interação adsorvente-adsorvato (BOAS *et al.*, 2012; PORPINO *et al.*, 2011).

### 3.5. Cinética de adsorção

O estudo cinético permite estimar as taxas de sorção e ajuda a entender melhor o mecanismo de reação entre o soluto e o adsorvente. A adsorção segue basicamente as três etapas: (i) transporte do adsorvato do volume para a superfície externa do adsorvente, (ii) passagem através do filme líquido ligado ao sólido superfície, e (iii) interações com os átomos da superfície do sólido levando à quimissorção ou fraca adsorção (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011).

Dentre os vários modelos cinéticos como reação química, controle da difusão e transferência de massa; os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os modelos cinéticos mais utilizados (ROCHA *et al.*, 2012).

#### 3.5.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren ou modelo de pseudo-primeira ordem, equação 7, é considerada a mais antiga para a descrever o sistema de adsorção líquido- sólido (HO *et al.*, 1999; HO, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. Integrando a Equação 7, sob as condições limites  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , tem-se a Equação 8.

$$\ln \left( \frac{q_e}{(q_e - q_t)} \right) = k_1 t \quad \text{Equação 8}$$

A sua forma linear é apresentada na Equação 9.

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad \text{Equação 9}$$

A partir do coeficiente angular do gráfico linear de  $\log (q_e - q_t)$  em função de  $t$ , pode-se calcular a constante de velocidade  $k_1$ .

### 3.5.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é associado à quimissorção ou adsorção química (ROBATI, 2013). Neste tipo de adsorção ocorre uma reação química entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente a partir da troca ou partilha de elétrons (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Equação 10 apresenta a velocidade de reação segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 10}$$

Sendo  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Integrando a Equação 10 sob as condições em  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , temos a Equação 11.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Equação 11}$$

Em sua forma linear, de acordo com a Equação 12.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 12}$$

Sendo a taxa de adsorção inicial ( $h$ , dada em  $\text{min}^{-1}$ ):

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad \text{Equação 13}$$

Portanto, a Equação 12 pode ser representada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 14}$$

A partir do coeficiente angular do gráfico linear de  $t/q$  em função de  $t$ , pode-se calcular a constante de velocidade  $k_2$  (HO *et al.*, 1999).

### 3.6. Energia Livre de Gibbs

Os parâmetros termodinâmicos auxiliam no entendimento do mecanismo de bioissorção, determinando a espontaneidade e a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O parâmetro energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), pode ser calculado a partir da Equação 15 (RAMAKUL *et al.*, 2012; IGBERASE, OSIFO, 2014).

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_d \quad \text{Equação 15}$$

Onde:  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia livre de Gibbs dada em  $\text{KJ mol}^{-1}$ ;

R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );

T é a temperatura absoluta (K);

$K_d$  é a constante de equilíbrio da reação de adsorção.

Em diversos estudos de adsorção, a constante de Langmuir ( $K_L$ ) tem sido utilizada como a constante de equilíbrio e assim usada para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), representada pela Equação 15.

Um critério fundamental é a espontaneidade de um processo de adsorção que pode ser previsto a partir do valor da energia livre de Gibbs padrão. Quando o valor de  $\Delta G^\circ$  é negativo, as reações são ditas espontâneas (IGBERASE, OSIFO, 2014). O valor em módulo de  $\Delta G^\circ$  pode indicar também se o processo é químico ou físico, segundo a Tabela 1.

**Tabela 1.** Relação dos valores entre a  $\Delta G^\circ$  e o tipo de adsorção.

Valor de $\Delta G^\circ$	Tipo de adsorção
$\Delta G^\circ < 20 \text{ KJ mol}^{-1}$	Fisissorção
$20 \leq \Delta G^\circ \leq 80 \text{ KJ mol}^{-1}$	Fisissorção e Quimissorção
$\Delta G^\circ > 80 \text{ KJ mol}^{-1}$	Quimissorção

Fonte: SÖLENER *et al.*, 2008.

### 3.7. Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama

A espectrometria de absorção atômica é o método mais utilizado para a determinação de elementos individuais em amostras analíticas. É sensível para a determinação quantitativa de mais de sessenta elementos metálicos ou metaloides (SKOOG, HOLLER, CROUCH, 2009).

Na espectrometria atômica, o analito é atomizado em uma chama, ou em um forno aquecido eletricamente, ou em um plasma (HARRIS, 2012).

Em um atomizador por chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturado com um combustível também gasoso, e levado à chama, onde ocorre a atomização (SKOOG, HOLLER, CROUCH, 2009).

Para produzir linhas estreitas com frequência correta para o monocromador utiliza-se uma lâmpada de cátodo oco contendo um vapor do mesmo elemento que está sendo analisado (HARRIS, 2012).

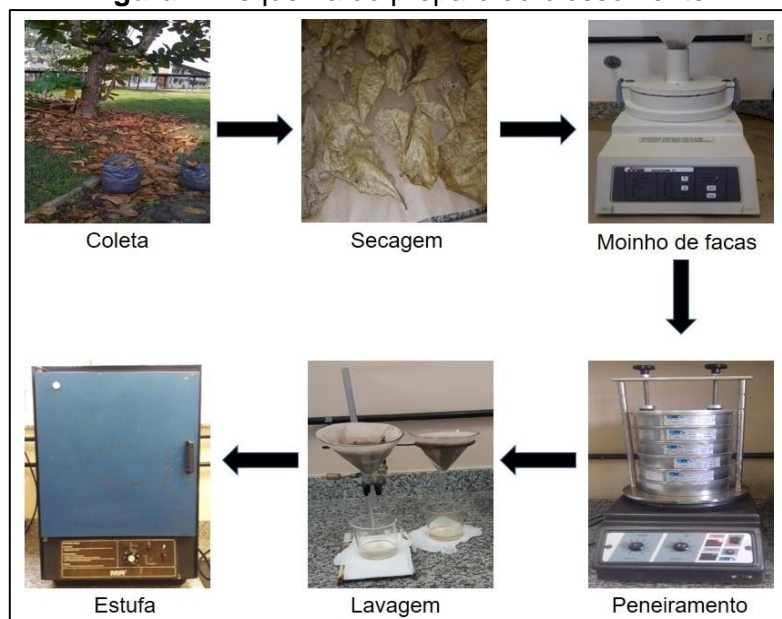
## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Preparo do biossorvente

A amostra da folha de castanhola (*Terminalia catappa*, L.) foi coletada no campus da UFPA, Cidade Universitária José Silveira Netto, Belém-PA. O material foi moído em moinho de facas FRITSCH (pulverisette 14) e separado através de uma análise granulométrica com auxílio de um agitador eletromagnético Bertel (Caieiras, São Paulo, Brasil) e peneiras granulométricas (Bertel) na faixa entre 16 e 150 mesh, durante 30 min. As porções foram acondicionadas em recipientes para posterior utilização. A faixa de 80 mesh foi selecionada por apresentar uma granulometria homogênea e um maior rendimento para a condução dos ensaios.

O pó da folha de castanhola foi lavado com água deionizada e filtrada em funil comum até que a água de lavagem estivesse isenta de cor e turbidez. Este último processo foi repetido por 10 vezes. Após a última lavagem, o pó da folha retido no papel de filtro e depois foi conduzido à estufa para secar a 55°C durante 24 horas e então denominada de TIN (*Terminalia in natura*). A Figura 2 representa um esquema genérico do preparo do bioissorvente.

**Figura 2.** Esquema do preparo do bioissorvente.



#### 4.2. Caracterização do bioissorvente

O bioissorvente foi caracterizado por Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) por reflectância total atenuada (ATR), no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM/UFPA), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FTIR, na região espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , a 100 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A aquisição do dado foi realizada através do software OMNIC.

A morfologia do bioissorvente foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas no Laboratório de Nanomanipulação (PPGF/UFPA). O equipamento utilizado foi um MEV TESCAN modelo VEGA3 com EDS OXFORD INSTRUMENTS modelo X-MAX-80, corrente do feixe de elétrons de 85-90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração de 20 kV, com metalizador de Au/Pd (QUORUM TECHNOLOGIES, SC7620).

### 4.3. Preparo das soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. E todas as soluções foram preparadas com água purificada no sistema desionizador.

A solução padrão de estoque do metal Cu(II) contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada dissolvendo-se  $1,9844 \text{ g}$  de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) em  $0,5 \text{ L}$  de água deionizada. As demais concentrações do metal foram obtidas a partir da diluição da solução estoque.

O ajuste de pH das soluções foi realizado a partir de soluções de HCl (VETEC) e NaOH (Crq) nas concentrações de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando o pHmetro digital de bancada (marca Logen Scientific modelo LS300-HH).

### 4.4. Determinação do cobre por FAAS

A concentração do cobre foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (Ice 3300, ThermoScientific, Reino Unido, Cambridge), usando uma mistura de gases ar (oxidante) e acetileno (combustível) e lâmpada de cátodo oco (Thermo) de cobre ( $\lambda = 222,6 \text{ nm}$ ).

### 4.5. Experimento de bioadsorção

Os testes de adsorção foram executados por meio da variação do pH, tempo de contato, massa do bioadsorvente e concentração inicial do íon cobre.

Para avaliar a influência do pH do meio, foram pesadas 21 frações de  $0,1000 \text{ g}$  do bioadsorvente e  $20 \text{ mL}$  da solução monoelementar do íon metálico na concentração de  $80 \text{ mg L}^{-1}$  em temperatura ambiente e variando-se o pH no intervalo de 2,0 a 8,0. As suspensões aquosas foram agitadas por 24 horas, filtradas e a concentração de cobre determinado por FAAS.

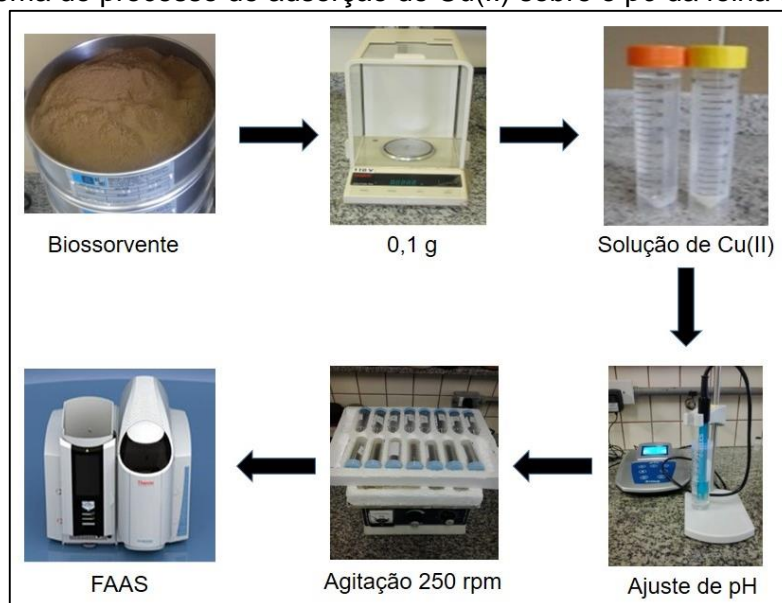
Para o estudo da influência do tempo de contato, foram pesadas 21 frações de  $0,1000 \text{ g}$  do bioadsorvente e  $20 \text{ mL}$  da solução monoelementar do íon Cu (II) na concentração de  $80 \text{ mg L}^{-1}$  em temperatura ambiente e pH 5,0 otimizado anteriormente. As suspensões aquosas foram agitadas e alíquotas coletadas nos

intervalos de tempo de 30, 60, 180, 360, 540, 720 e 1440 min, filtradas e a concentração do íon metálico determinado por FAAS.

A fim de verificar a influência da massa foram pesadas 9 frações de 0,0500; 0,1000; 0,2500g do bioissorvente, e 20 mL da solução dos íons Cu(II) na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup> em temperatura ambiente, em pH e no tempo já otimizado anteriormente. As suspensões aquosas foram agitadas e alíquotas coletadas filtradas e a concentração do cobre determinado por FAAS.

Para a construção das isotermas foram utilizadas 20 mL de solução aquosa do íon Cu (II) na faixa de concentração de 20 a 150 mg L<sup>-1</sup>. Foram pesadas 0,1000 g de TIN para cada concentração, em pH 5,0, sob agitação de 250 rpm em temperatura ambiente durante 1h para a castanhola *in natura*. Após esse período, alíquotas de cada amostra foram centrifugadas e determinada a concentração residual dos íons metálicos por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) em equipamento da Ice 3300 ThermoScientific (Reino Unido, Cambridge). Os experimentos foram realizados em triplicata. A Figura 3 representa um esquema genérico dos experimentos de bioissorção dos íons Cu(II) utilizado no desenvolvimento do estudo. Os gráficos de bioissorção, foram obtidos pelo software Origin 8.0.

**Figura 3.** Esquema do processo de adsorção de Cu(II) sobre o pó da folha de castanhola.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

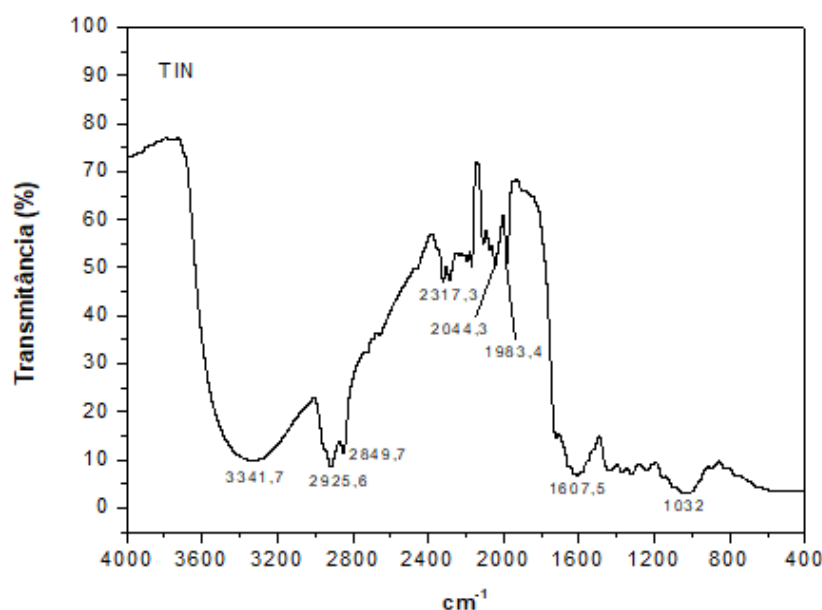
### 5.1. Caracterização do bioissorvente

A caracterização por espectroscopia de infravermelho possibilita à identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos bioissorventes que podem agir como sítios de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os bioissorventes de origem vegetal são constituídos essencialmente por macromoléculas de celulose, hemicelulose, lignina e proteínas; que possuem sítios de adsorção como os grupos hidroxilas, carbonilas, carboxilas e aminas (SILVA, 2015).

A Figura 4 apresenta o espectro de infravermelho da folha de castanhola *in natura* (*Terminalia Catappa*, L.).

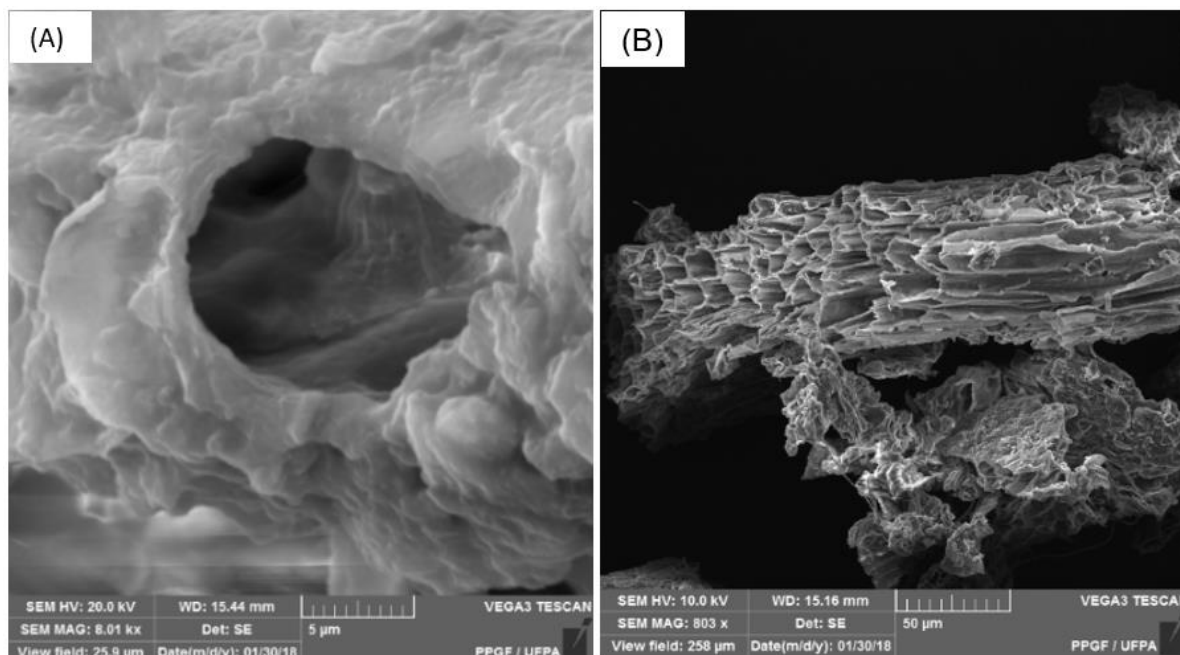
**Figura 4.** Espectro de infravermelho da folha de castanhola (*Terminalia Catappa*, L.) *in natura* (TIN).



A presença do pico  $3341,7 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupamento O-H; os picos  $2849,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $2925,6 \text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação axial de C-H; o pico  $1983,4 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a alquenos cumulados; o pico  $1607,5 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao grupamento C=O e o pico  $1032 \text{ cm}^{-1}$  representa vibrações axiais de C-C (SILVERSTEIN, 2013).

A caracterização morfológica do material bioissorvente na Figura 5 apresenta as imagens por microscopia eletrônica de varredura nas amostras de folha de *Terminalia in natura* (TIN) e após a adsorção de cobre (TCu).

**Figura 5.** Micrografia da amostra TIN em (A) e em (B) amostra TCu.

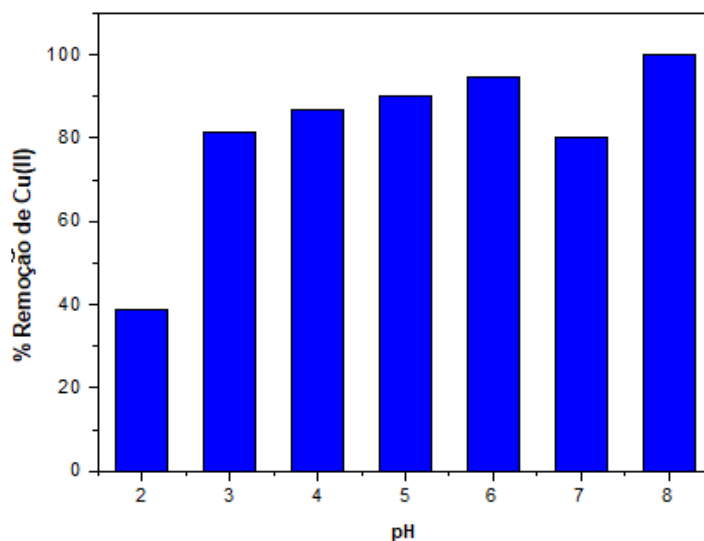


As micrografias apresentam uma superfície heterogênea com cavidades e fissuras, distribuídos de forma irregular (SOUZA *et al.*, 2017). A amostra TCu apresenta uma morfologia em estrutura tubular mais definida que a amostra TIN, porém com menos poros disponíveis (pressupõe que os poros foram “preenchidos” pelo metal de cobre).

## 5.2. Efeito do pH

A bioissorção do metal cobre no pó da folha de castanhola em função do pH foi medida a partir da variação de pH de 2 a 8 em meio aquoso, fixando-se a massa do bioissorvente e tempo de adsorção (Figura 6).

**Figura 6.** Influência do pH no processo de biossorção dos íons Cu(II) pelo pó da folha de castanhola.



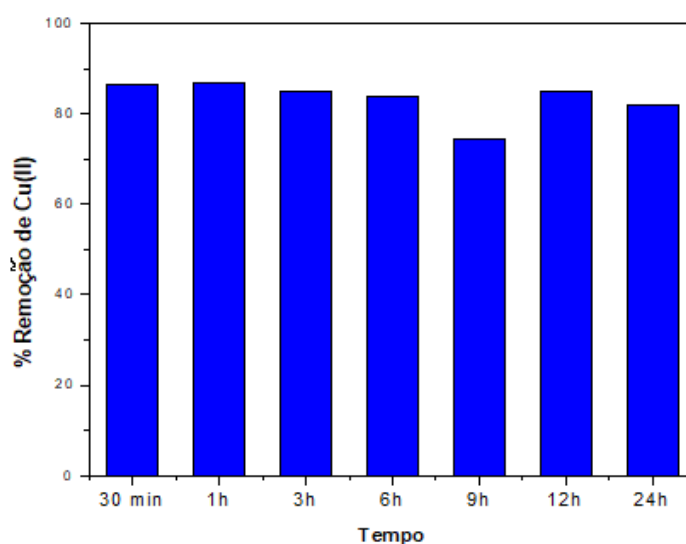
A precipitação dos íons Cu (II) foi observada a partir do pH 6, o mesmo comportamento foi observado nos estudos de YAO *et al.* (2010).

Assim pode-se considerar uma maior capacidade de biossorção para os íons Cu (II) em pH 5. Resultados semelhantes encontrados por BENAÏSSA, ELOUCHDI, 2011; YAO *et al.*, 2010; UCUN *et al.*, 2008.

### 5.3. Efeito do tempo de contato

A Figura 7 apresenta o efeito do tempo de contato na remoção de íons Cu(II) pelo pó da folha de castanhola.

**Figura 7.** Influência do tempo de contato do pó da folha de castanhola para o Cu (II).

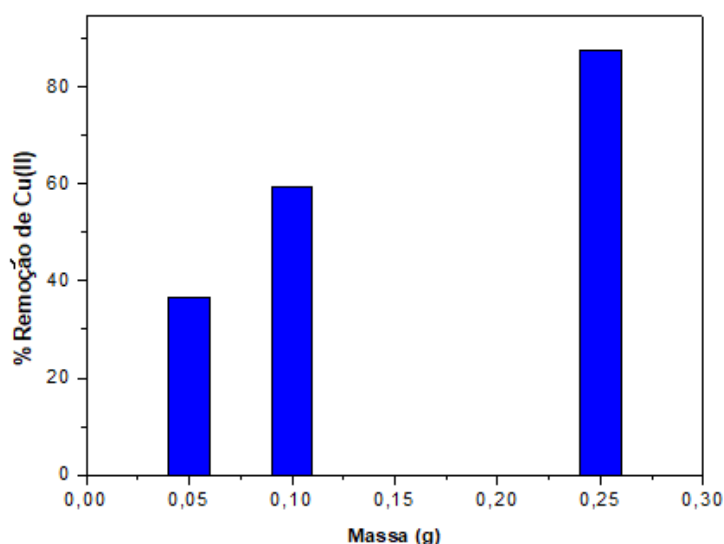


O ensaio de bioissorção mostra que o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio foi alcançado com 1h de contato, representando uma remoção em torno de 86 % do íon Cu (II) presente em solução aquosa.

#### 5.4. Efeito da massa de contato

A partir da variação da massa (Figura 8) do material bioissorvente, foi obtido os seguinte resultado para íon Cu(II).

**Figura 8.** Influência da massa do pó da folha de castanhola no processo de bioissorção dos íons Cu (II).

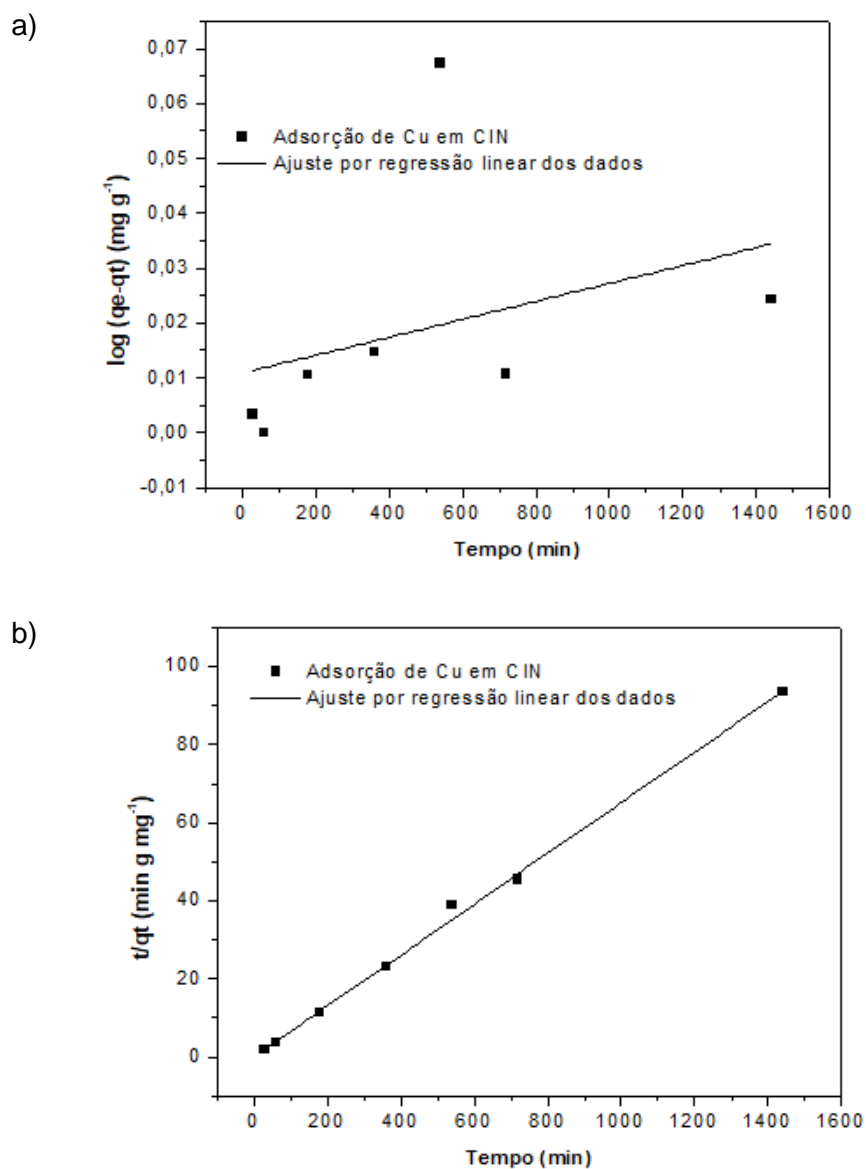


A massa de 0,25 g do bioissorvente apresentou o maior percentual de remoção, porém optou-se pelo uso de 0,1000 g do bioissorvente, pois apresentou uma boa performance (em torno de 60% de remoção de Cu (II)) e representa menos que a metade da massa de melhor performance.

#### 5.5. Estudo Cinético

A partir dos ajustes dos dados experimentais, foram calculados os parâmetros da cinética de bioissorção para os íons Cu (II) segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Figura 9).

**Figura 9.** Ajuste cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) para o Cu (II) no pó da folha de castanhola.



A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos e os respectivos coeficientes de correlação.

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para o íon Cu (II) pelo pó da folha de castanhola.

Metal	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			$q_{exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )
	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$	
Cu (II)	1,03	$-3,8 \cdot 10^{-5}$	0,0495	$4,72 \cdot 10^{-2}$	15,38	0,9970	16,29

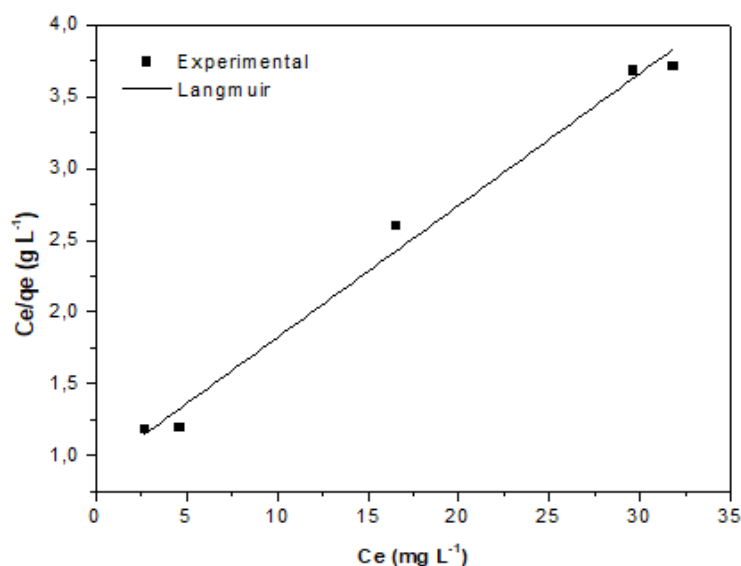
Os dados experimentais para o pó da folha de castanhola não apresentam um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para os íons Cu(II), verificado por seus coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Os dados cinéticos de adsorção foram melhor ajustados com o uso do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o qual forneceu o melhor coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), verifica-se também uma maior compatibilidade do valor experimental ( $q_{exp}$ ) com o valor calculado ( $q_e$ ). Isto indica que é o modelo mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção.

### 5.6. Isotermas de Adsorção

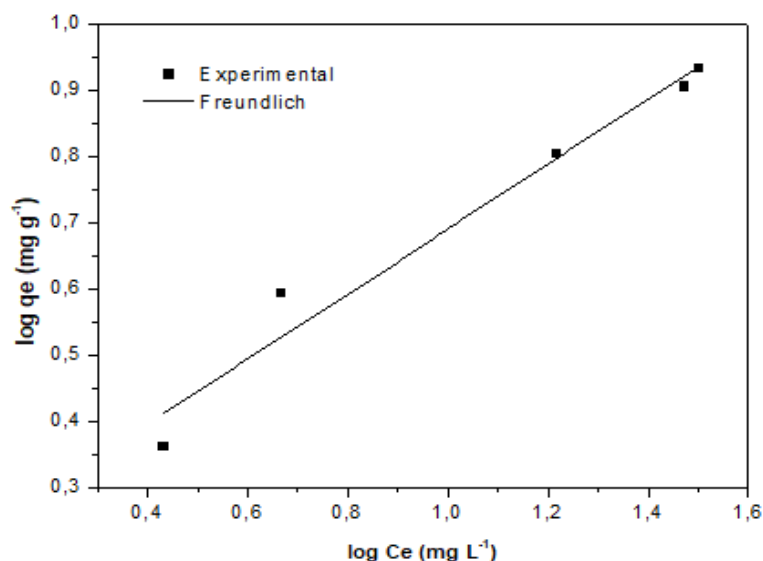
A fim de compreender o processo de adsorção do pó da folha de castanhola, efetuou-se a variação de concentração inicial dos íons metálicos mantendo-se fixos a massa, pH, tempo e temperatura. Segundo os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, conforme mostra a Figura 10.

**Figura 10.** Isotermas de adsorção do Cu(II) no pó da folha de castanhola, em função dos modelos de a) Langmuir e em b) Freundlich.

a)



b)



A Tabela 3 apresenta os parâmetros isotérmicos e os respectivos coeficientes de correlação obtidos na adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

**Tabela 3.** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons Cu (II) no pó da folha de castanhola.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
<b>Cu (II)</b>	10,83	0,1029	0,9859	3,089	4,9885	0,9587

Para a adsorção de íons Cu (II) no pó da folha de castanhola, os dados apresentam um valor de  $K_L$  (constante de Langmuir) bem significativo, tal valor representa a afinidade entre o adsorvato/adsorvente. Segundo este modelo, a adsorção ocorre em monocamada. De acordo com o modelo de Freundlich, uma adsorção é favorável quando  $n$  (constante de Freundlich) está ente 1 e 10. A adsorção de Cu(II) apresenta  $n$  em torno de 5, indicando que a adsorção é favorável.

Os valores apresentados na Tabela 3 mostram os dados experimentais obtidos no intervalo de concentração estudado, a adsorção do íon Cu (II) na folha de castanhola correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,9859$ ). Obtendo-se a capacidade máxima de adsorção de íons Cu(II) igual a 10,83

mg g<sup>-1</sup>, que foi superior ao valor encontrado em alguns estudos de outros adsorventes (ver Tabela 4).

**Tabela 4.** Comparação da capacidade máxima de adsorção para o íon Cu (II) em alguns adsorventes.

Material	q <sub>máx</sub>	Referência
Folha de castanhola	10,83	Presente trabalho
Palha de colza	7,30	Wang <i>et al.</i> , 2012
Algas vermelhas	6,94	El Hassouni <i>et al.</i> , 2014
Casca de trigo	8,34	Basci <i>et al.</i> , 2004

## 5.7. Energia Livre de Gibbs

A partir da constante de Langmuir, foi possível determinar a energia livre de Gibbs (Tabela 5) para os íons Cu(II).

**Tabela 5.** Energia de Livre de Gibbs para os íons Cu (II) no pó da folha de castanhola.

Metal	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Cu(II)	-21,92

O sinal negativo da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indica que o processo de adsorção é espontâneo e favorável.

O módulo do valor da energia livre de Gibbs indica que adsorção se dá por quimissorção juntamente com fisissorção.

Boas *et al.* (2012) descreveram o processo de adsorção de cobre por mesocarpo e endocarpo de macadâmia natural e quimicamente tratada, como espontâneo energeticamente devido aos valores negativos para a energia livre de Gibbs, por meio de fisissorção. O estudo de Yao *et al.* (2010) também encontrou valor negativo para a energia livre de Gibbs e descreveu como espontâneo o processo de adsorção de cobre utilizando o *Pinus sylvestris* L. como biossorvente.

## 6. CONCLUSÃO

A caracterização da folha de castanhola mostrou que a mesma possui sítios adsorptivo e morfologia favorável para o processo de adsorção.

O estudo mostrou que vários fatores influenciam no processo de adsorção, tais como pH do meio, tempo de contato, massa do biossorvente e concentração do metal. A avaliação destes fatores deram condições para a otimização do processo de adsorção, estudo cinético e ao estudo das isothermas de adsorção.

O pó da folha da castanhola se mostrou eficiente na remoção dos íons Cu(II) presentes em solução aquosa, promovendo uma remoção de 86% do referido poluente. Assim, pode se afirmar que a folha de castanhola *in natura* apresenta potencial para o tratamento de águas residuais contaminadas com íons cobre (II).

## REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter W, 1940- *Físico-química: fundamentos*/ Peter Atkins, Julio de Paula; tradução e revisão técnica Edilson Clement da Silva, Oswaldo Esteves Barcia. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

BASCI, N; KOCADAGISTAN, E.; KOCADAGISTAN, B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Dessalination*, v.164, p. 135-140, 2004.

BENAISSA, H.; ELOUCHDI, M. A. Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 194, p.69–78, 2011.

BOAS, N. V. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, n.12, p.1359-1366, 2012.

BROWN, T. L.; LeMAY, H.E.; BURSTEN, B.E.; BURDGE, J.R. *Química: A Ciência Central*. 9. ed. São Paulo: Editora Pearson, 2005. Cap. 23.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu(II) onto Tamarindus indica seed poder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88, p.697– 705, 2011.

COELHO, F. G. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

EL HASSOUNI, H. et al. Biosorption of cadmium(II) and copper(II) from aqueous solution using red alga (*Osmundea pinnatifida*) biomass. *J. Mater. Environ. Sci*, 5:4, p. 967-974, 2014.

GONÇALVES, M.S. et al. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. *Holos*, v.4, p. 37-44, 2013.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162, p. 39-58, 2011.

HARRIS, D. C., 1948- *Análise Química Quantitativa*/ Daniel C. Harris; Tradução técnica: Oswaldo Esteves Barcia; Júlio Carlos Afonso. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681 – 689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451 – 465, 1999.

IGBERASE, E.; OSIFO, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 26, p. 340 – 347, 2014.

INBARAJ, B. S.; SULOCHANA, N. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Terminalia catappa. *Journal of Hazardous Materials*, B 133, p. 283 – 290, 2006.

NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: UFC, 2014. 256p.

PARAJULI, D. et al. Persimmon peel gel for the selective recovery of gold. *Hidrometalurgic*, 87, p. 133-139, 2007.

PELLERA, F. M. et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management. Journal of Environmental Management*, 96, p.35-42, 2012.

PORPINO, K. K. P. et al. Fe (II) adsorption on *Ucides cordatus* crab shells. *Química Nova*, v. 34, p. 928-932, 2011.

RAMAKUL, P. et al. Biosorption of palladium(II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from India almond (*Terminalia Catappa* L) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*.Vol.193-194 p.102-111, 2012.

ROBATI, Dariush. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal Of Nanostructure in Chemistry*, v. 55, n. 3, p. 1 – 6, 2013.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

RODRIGUES, M. A; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. *Química nova*, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

SANTOS, E. da N. et al. Elaboração e caracterização da farinha do fruto da castanhola (*Terminalia catappa* Linn). *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v.12, n. 2, p. 362-365, 2017.

SILVA, Lícia. A. *Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de Diclofenaco de Sódio em meio aquoso*. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SILVA, M. B. et al. Distribuição espacial das árvores exóticas (*Terminalia catappa* L.) no campus I da UFPB. *Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável*, v.5, n.3, p. 143-151, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. Espectrometria no infravermelho. In: \_\_\_\_\_. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*:7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.cap. 2, p. 80-83.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. cap. 9.

SÖLENER, M.; et al. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination* v. 223, p. 308-322, 2008.

SOUZA, I. P. A. F. et al. Preparation of biosorbents from the Jabota (*Hymenaea courbaril*) fruit shell for removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution. *Environ Monit Assess*. 189:632, 2017.

TAVARES, Sílvio Roberto de Lucena. *Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos*. Rio de Janeiro: Joinville: Clube de Autores, 2013. 147p.

UCUN, H.; AKSAKAL, O.; YILDIZ, E. Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*. V. 161, p.1040-1045, 2009.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 270 – 280, 2009.

WANG, J. Y. et al. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Aspergillus niger*-treated rice straw. *Ecological Engineering*. 95, p. 793–799, 2016.

WANG, J. et al. Biosorption of Copper (II) from Aqueous Solutions with Rape Straw. *Geomicrobiology Journal*, 29:3, p. 250-254, 2012.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudos da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2005. Santos. INAC, 2005.

YAO, Z. Y.; QI, J. H.; WANG, L.-H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 174, p. 137–143, 2010.